

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-292301**
(43)Date of publication of application : **05.11.1996**

(51)Int.Cl.

G02B 1/10
C03C 17/25
G02B 5/08

(21)Application number : **07-249252**

(71)Applicant : **NISSAN MOTOR CO LTD**

(22)Date of filing : **27.09.1995**

(72)Inventor : **SUGAWARA SATOKO**
KAI YASUAKI
NAKAMURA ICHIRO

(30)Priority

Priority number : **07 33598** Priority date : **22.02.1995** Priority country : **JP**

(54) **HYDROPHILIC GLASS AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrophilic glass capable of preventing the degradation in visibility by irregular reflection of light by adhesion of water drops on its surface and a process for production of this glass.

CONSTITUTION: This hydrophilic glass is formed with a metal oxide film having a film thickness in a range of 0.01 to 0.5 μ m on the surface of glass subjected to reflective coating on one surface of a glass base plate on the side opposite to the coated surface of the glass base plate. The hydrophilic glass described above has hydrophilic films into which at least one kind selected from a group consisting of hydrophilic org. compds. of fatty acid ester, fatty acid ether, sulfuric acid ester, ester phosphate and sulfate are incorporated in the metal oxide film in a range of 0.1 to 30 pts.wt. per 100 pts.wt. metal oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO,

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-292301

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10			G 0 2 B 1/10	Z
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
G 0 2 B 5/08			G 0 2 B 5/08	F
				C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平7-249252	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成7年(1995)9月27日	(72) 発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-33598	(72) 発明者	甲斐 康朗 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)2月22日	(72) 発明者	中村 一郎 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 親水性ガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

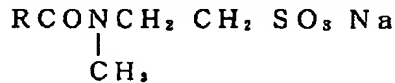
【課題】 表面に水滴が付着することによる光の乱反射によって視認性が低下することを防止することのできる親水性ガラス及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ガラス基板の一面に反射性のコーティングを施したガラスにおいて、前記ガラス基板のコーティング面と反対側の表面に、膜厚が0.01~0.5 μ mの範囲にある金属酸化物膜が形成されており、該金属酸化物膜中に脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、硫酸エステル、リン酸エステル及びサルフェート類の親水性の有機化合物から成る群から選ばれた少なくとも1種が金属酸化物100重量部に対して0.1~30重量部の範囲で含有されている親水性膜を有することを特徴とする親水性ガラス。

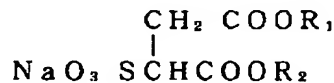
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板の一面に反射性のコーティングを施したガラスにおいて、前記ガラス基板のコーティング面と反対側の表面に、膜厚が0.01～0.5μmの範囲にある金属酸化物膜が形成されており、該金属酸化物膜中に脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、硫酸エステル、リン酸エステル及びサルフェート類の親水性の有機化合物から成る群から選ばれた少なくとも1種が金属酸化物100重量部に対して0.1～30重量部の範囲で含有されている親水性膜を有することを特徴とする親水性ガラス。

【請求項2】 金属酸化物中に含有される親水性の有機化合物がグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル又はエーテル、ソルビトールエチレンオキシド付加物の脂肪*



(但し、Rは炭素数8～12のアルキルである)



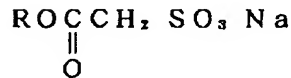
(但し、R₁、R₂は炭素数8～12のアルキルである)



(但し、Rは炭素数8～30のアルキルであり、nは1～30である)



(但し、Rは炭素数8～24のアルキルであり、mは1～30である)



(但し、Rは炭素数8～12のアルキルである)

【請求項5】 金属酸化物がSiO₂と必要に応じてZrO₂、TiO₂及びAl₂O₃から成る群から選ばれた少なくとも1種を含む多成分系金属酸化物であることを特徴とする請求項1又は3記載の親水性ガラス。

【請求項6】 親水性膜の表面が微細な凹凸形状をしていることを特徴とする請求項1又は3記載の親水性ガラス。

【請求項7】 ガラス基板上に、金属酸化物のゾル溶液に親水性の有機化合物を混合してなる溶液を塗布し、次いで前記有機化合物の分解温度以下の温度で加熱するか

* 酸エステル、高級アルコールオキシカルボン酸エステル、多価アルコール類の脂肪酸エステルのシアノエチル化物又はカルバモイルエチル化物、ソルビタン高級脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物、アルキルサルフェート、アルキルアリルサルフェート及びアルキルアミンサルフェートから成る群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の親水性ガラス。

【請求項3】 ガラス基板の片面又は両面に、金属酸化物100重量部に対して、スルホン酸ナトリウム系化合物を5～50重量部の範囲で含有させた親水性膜が形成されていることを特徴とする親水性ガラス。

【請求項4】 スルホン酸ナトリウム系化合物が下記化1より選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項3記載の親水性ガラス。

【化1】

及び/又は紫外線を照射することにより、前記金属酸化物を重縮合させて親水性膜を形成することを特徴とする請求項1記載の親水性ガラスの製造方法。

【請求項8】 ガラス基板上に、金属酸化物が100重量部に対して、スルホン酸ナトリウム系化合物が5～50重量部の比率となるように配合された組成物を、水及び/又は有機溶媒を用いて固形分濃度が0.5～5重量%の範囲となるように希釈されてなる親水コーティング用の組成物を塗布し、次いでスルホン酸ナトリウム系化合物の分解温度以下で加熱することにより、金属酸化物

を重縮合させることを特徴とする請求項3記載の親水性ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は親水性ガラス及びその製造方法に関し、特に自動車のドアミラーやウィンドウ表面に水滴が付着することによる光の乱反射によって視認性が低下することを防止することのできる親水性ガラス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、降雨時に自動車のドアガラスに水滴が付着することによる光の乱反射によって後方視認性が著しく低下することを防止すると共に、ウィンドウの室内側が曇ったり、外側に雨滴がムラになって付着することによって視界が低下することによる不快感を防止するため、例えば界面活性剤や親水性官能基を持つ有機高分子をガラスやウィンドウに塗布して表面を親水性にする方法がとられてきた。

【0003】また、ガラスの裏面に組み込んだヒータによってガラスを加熱して表面の水滴を蒸発させたり、ガラス表面の撥水処理と裏面の圧電振動子やヒータとによって水滴の飛散効果及び蒸発効果を組み合わせたものなども実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、界面活性剤をスプレーなどにより塗布するいわゆる曇り止め処理は、界面活性剤が水溶性であるので容易に脱離してしまい、比較的短時間にその効果が失われてしまうという欠点があった（特開昭53-58492号公報）。

【0005】また、親水性高分子をガラスに塗布して表面を親水性にする方法では、表面硬度と水滴付着防止効果との両立が困難であり、十分な水滴防止効果のあるものでは耐擦傷性が不十分であった。

【0006】親水性有機高分子として吸水性高分子を用いる方法もあるが、吸水能力を高めるためには架橋度を低くする必要があり、また耐擦傷性を高めるためには架橋度を高めねばならないという問題点があった。この場合は、吸水性が飽和すると水滴防止効果が小さくなるという問題点もあった。

【0007】また、親水性膜が傷つき易いという問題点を克服するために、吸水性有機高分子と有機シラン化合物やシリカ微粒子とを組み合わせた例もある（特開昭57-72856号公報）が、十分な耐擦傷性を得るには至っていない。

【0008】一方、ガラスを裏面のヒータで加熱する方法は、通常のガラスでは水滴のガラス表面との接触面積が小さいために水滴を除去するのに時間がかかるという問題点があった。

【0009】また、ガラス表面の撥水処理と裏面のヒータ及び圧電振動子とを組み合わせる方法においては、テ

フロン処理した表面の撥水性が水の接触角120°程度であるため、圧電振動子で完全に水滴を除去することは困難であり、また残存する水分もガラス面との接触面積が小さくなるため、ヒータの熱の伝導が悪く、なかなか除去することができないという問題点を有していた。

【0010】更に、この方法は圧電振動子が高価な上、駆動回路が必要となるなど全体のシステムが複雑になり、コスト的にかなり高いものになってしまうという問題点もあった。

10 【0011】従って本発明は、上記従来技術における問題点を解決するためのものであり、迅速な水滴除去効果を有し、かつ十分な耐擦傷性と持続性とを併せ持った親水性ガラス及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、ガラス基板の一面に反射性のコーティングを施したガラスにおいて、前記ガラス基板のコーティング面と反対側の表面に、膜厚が100～5000Åの範囲にある金属酸化物膜が形成されており、該金属酸化物膜中に脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、硫酸エステル、リン酸エステル及びサルフェート類の親水性の有機化合物から成る群から選ばれた少なくとも1種が金属酸化物100重量部に対して0.1～30重量部の範囲で含有されていることを特徴とする親水性ガラス及びその製造方法により達成された。

20 【0013】また、本発明の上記の目的は、ガラス基板の片面又は両面に金属酸化物100重量部に対して、スルホン酸ナトリウム系化合物を5～50重量部の範囲で含有させた親水性膜が形成されていることを特徴とする親水性ガラス及びその製造方法により達成された。

30 【0014】本発明において用いられるガラス基板としては、公知のガラス基板の中から適宜選択して使用することができ、例えばソーダライムガラスなどが挙げられる。

40 【0015】金属酸化物のゾル溶液は、公知の方法の中から適宜選択して作成することができ、例えば金属アルコキシド系化合物や金属アセチルアセトネート等を調製して作成することができる。金属アルコキシド系化合物としては、金属に全てアルコキシ基のみが結合したものの、例えばメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等のみならず、その一部がメチル基やエチル基等によって置換されたもの、例えばモノメチルアルコキシドやモノエチルアルコキシド等を含むものが挙げられる。

【0016】また、金属アセチルアセトネート系化合物としては、金属に全てアセチルアセトン基のみが結合したもののみならず、その一部がメチルアルコキシ基やエチルアルコキシ基等によって置換されたものを含むものが挙げられる。

50 【0017】更に、上述した金属としてはSi、Ti、

Zr及びAlから成る群から選ばれた少なくとも1種を必要に応じて適宜選択することができる。具体的なものとしては、例えばテトラメトキシシラン[Si(OMe)₄、Me:CH₃、(以下MeはCH₃である)、テトラエトキシシラン[Si(OEt)₄、Et:C₂H₅、(以下EtはC₂H₅である)、メチルトリエトキシシラン[MeSi(OEt)₃、]、エチルトリメトキシシラン[EtSi(OMe)₃、]、チタンテトライソプロキシド[Ti(O-iso-Pr)₄、Pr:C₃H₇、(以下PrはC₃H₇である)、チタンアセチルアセトネート[Ti(CH₃COCH₂COCH₃)₄、]、ジルコニウムノルマルブトキシド[Zr(O-n-Bu)₄、Bu:C₄H₉、(以下BuはC₄H₉である)、ジルコニウムアセチルアセトネート[Zr(CH₃COCH₂COCH₃)₄、]等が好適なものとして挙げられ、他に例えばジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、チタンテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトライソプロキシド、ジルコニウムテトラオクチレート等が挙げられる。

【0018】また、市販されているシリカゾル溶液としては、スーパーセラ(大八化学工業所製の商品名)、セラミカ(日板研究所製の商品名)、HAS(コルコート社製の商品名)、アトロン(日本曹達株式会社製の商品名)、CGS-D1-0600(チッソ株式会社製の商品番号)などが挙げられる。

【0019】多成分系とするために用いるTi、Zr、Alの化合物としては、上述した各金属のアルコキシドやアセチルアセトネートの他にも、Ti、Zr、Alの各種の塩化物、硝酸塩及び硫酸塩から成る群から選ばれた少なくとも1種、又はそれらの縮重合物などが挙げられる。また、市販されているゾル溶液としては、TA-10、TA-15(日産化学工業株式会社製の商品番号)などのチタニアゾル、NZS-30A、NZS-30B(日産化学工業株式会社製の商品番号)やAZS-

A、AZS-NB、AZS-B(日本触媒化学工業株式会社製の商品番号)などのジルコニアゾルなどを例示することができる。

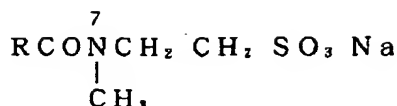
【0020】上記金属酸化物は、シリカを単独で用いても良いが、チタニア、ジルコニア及びアルミナから成る群から選ばれた少なくとも1種との多成分系にすることによって、更に優れた耐擦傷性が得られる。

【0021】親水膜に分散させる有機化合物としては、例えばグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル又はエーテル、ソルビトールエチレンオキシド付加物の脂肪酸エステル、高級アルコールオキシカルボン酸エステル、多価アルコール類の脂肪酸エステルのシアノエチル化物又はカルバモイルエチル化物、ソルビタン高級脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物、アルキルサルフェート、アルキルアリルサルフェート及びアルキルアミンサルフェートから成る群から選ばれた少なくとも1種などが挙げられる。

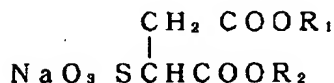
【0022】上記有機化合物の金属酸化物のゾル液への添加量としては、金属酸化物100重量部に対して0.1~30重量部の範囲であることが好ましい。添加量が0.1重量部未満になると、十分な親水性が得られず、逆に30重量部を超えると、膜硬化が低減し、耐擦傷性が不十分となる。

【0023】また、本発明においては、親水性膜を形成させる成分として、上記した親水性の有機化合物に代えてスルホン酸ナトリウム系化合物を用いることができる。スルホン酸ナトリウム系化合物としては下記化2より選ばれた少なくとも1種の化合物を用いるのが好ましい。

【0024】
【化2】



(但し、Rは炭素数8～12のアルキルである)



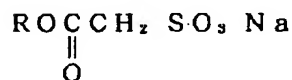
(但し、R₁、R₂は炭素数8～12のアルキルである)



(但し、Rは炭素数8～30のアルキルであり、nは1～30である)



(但し、Rは炭素数8～24のアルキルであり、mは1～30である)



(但し、Rは炭素数8～12のアルキルである)

【0025】上記2に示したスルホン酸化合物としては、例えばベレックス（花王株式会社製の商品名）、ラテムル（花王株式会社製の商品名）、NIKKOL CMT, NIKKOL LMT, NIKKOL MMT, NIKKOL PMT, NIKKOL SMT, NIKKOL OTP, NIKKOL LSA, NIKKOL OS（日光ケミカルズ株式会社製の商品名）等が挙げられる。

【0026】上記スルホン酸化合物の金属酸化物への添加量としては、金属酸化物100重量部に対して5～50重量部の比率が良い。添加量が5重量部未満になると十分な親水性が得られず、逆に50重量部を超えると、膜硬度が低減し、耐擦傷性が不十分となる。また、金属酸化物のゾル液には上記化合物の他に各種の界面活性剤を添加することもできる。

【0027】ガラス基板表面を親水処理するに際しては、上記組成物をそのまま使用しても良いが、上記比率で配合した組成物を固形分濃度が0.5～5重量%の範囲となるように水及び／又は有機溶媒で希釈したコーティング溶液を用いても良い。コーティング溶液の組成としては、金属酸化物が0.3～5重量%、スルホン酸ナトリウム系化合物が0.02～2重量%、水及び／又は有機溶媒が95～99.5重量%の範囲となること好ましい。

【0028】ここで用いる有機溶媒としては、金属酸化

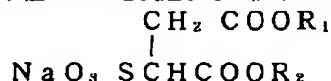
物、スルホン酸ナトリウム系化合物、界面活性剤等の組成物を相溶する溶媒を好ましく用いることができる。このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール又はプロピルアルコール等の1級アルコール、イソプロピルアルコール等の2級アルコール、ターシャルブタノール等の3級アルコール、アセトン又はメチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素等の一般的な溶媒が挙げられ、これらの溶媒を単独で又は混合して用いることができる。

【0029】上述の有機化合物を添加した金属酸化物溶液のガラス基材上への塗布方法としては、公知の方法の中から適宜選択して使用することができ、例えば浸漬引き上げ法（ディッピング法）、スプレー法、フローコート法、スピンコート法などが挙げられる。この際、焼成後のコーティング膜厚は100～5000Åの範囲に形成する必要がある。コーティング膜厚が100Å未満になると、親水性の効果の持続性が悪くなる。逆に、膜厚が5000Åを超えると、焼き付けの際に膜にクラックが発生する。

【0030】親水膜は平滑な表面となるように形成しても良いが、微細な凹凸形状を持つように形成すると、より親水性の効果が大きく耐久性に優れた膜とすることができる。表面を凹凸形状とする方法としては、例えば金

属酸化物のゾル溶液として、平均分子量が異なる2種類以上の物を組み合わせて用いる方法が挙げられる。平均分子量が異なる2種類以上の物の組み合わせとしては、例えば数千と数万、数千と数十万等の組み合わせで用いることが好ましい。また、表面の凹凸のピッチは500nm以下であることが好ましい。500nmを超えると、可視光線の散乱が大きくなるため、膜の透明性が損なわれる。

【0031】本発明の親水性ガラスを製造するに際して*



(但し、 R_1 、 R_2 は炭素数8~12のアルキルである)

で示される化合物は、乾燥時には結晶化し易くそのままでは透明な膜には形成しにくい、上記のような方法で成膜することによって透明な親水膜を得ることができる。本発明による親水性コーティングは透明なガラス基板上にも、また裏面に反射性コーティングを施したガラスの表面にも処理することができる。

【0033】本発明の親水性ガラスによれば、金属酸化物の膜中に各種のエステル系やサルフェート系の有機化合物を分散させた構成としたため、水の表面張力を非常に小さな値に低下させることができるので、薄く広がり水滴が付着しても視認性が悪化しない。また、親水膜の組成が金属酸化物と低分子有機化合物のみで構成され、吸水性高分子を含有しないために優れた耐擦傷性を得ることができる。

【0034】また、本発明の親水性ガラスによれば、金属酸化物の膜中にスルホン酸ナトリウム化合物を分散させた構成としたため透明な親水膜が得られ、水の表面張力が低下し薄く広がり水滴が付着しても視認性が悪化しない。更に、親水膜の組成が金属酸化膜とスルホン酸ナトリウム化合物のみであり、吸水性高分子を含有しないために優れた耐擦傷性を得ることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0036】〔実施例1〕大きさ100mm×100mm及び厚さ1.9mmのクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥して被膜用基板とした。次に、3-アミノプロピルトリエトキシラン50gとメタノール78gとの混合溶液に0.15mol/Lの塩酸水溶液20gを添加し、ウォーターバスで80℃で2時間反応させた。冷却した後、pH調整のために蒸留水78gを添加して攪拌することにより、固形分濃度6重量%のシリカゾル溶液を得た。

【0037】得られたシリカゾル溶液にグリセリン脂肪酸エステル(花王株式会社製の商品名:エキセルO-9

*は、上記のコーティング液をガラス基材上へ塗布した後、添加した有機化合物の分解温度以下で加熱することにより、ガラス基材上に親水性膜を形成させることができる。また、塗布後に紫外線などの光を照射することにより金属酸化物を重縮合させることによって、より耐擦傷性に優れた親水性膜を得ることもできる。

【0032】上記化2に示したスルホン酸ナトリウム化合物の中では、例えば

【化3】

5R)をシリカ100重量部に対して3重量部の比率で分散させ、更に固形分濃度が1.2重量%となるようにメタノールで希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液をガラス基板表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.1μmとなるように親水膜を形成した。

【0038】次いで、真空蒸着槽中で下地層と反対側の面にクロム蒸着を行った。このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、表面を照明した状態でビデオ撮影を行い、それを画像処理により2値化することにより付着した水滴量を定量化した。このときの水滴付着量は全体に対して面積比で1.5%と極めてわずかであった。この状態から、ガラス面に接するように配置した100Wのヒータに通電し加熱した。1分後の水滴の面積比を前記した方法と同様にして求めると0.5%に減少していた。

【0039】また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2kgf/cm²)の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面の傷つきは認められなかった。更に、トラバース試験を実施した後、水滴付着量を測定した結果、2.0%とその増加はわずかであった。

【0040】〔実施例2〕シリカ/ジルコニア=85/15(モル%)となるように、3-アミノプロピルトリエトキシランを出発原料として調整したpH9及び固形分濃度6重量%のシリカゾルの水及びメタノールの混合溶液33gとオキシ塩化ジルコニウムを出発原料として調整したpH3及び固形分濃度6重量%のジルコニアゾルの水溶液17gとを混合し、pH4のシリカ-ジルコニア溶液を得た。

【0041】得られたシリカ-ジルコニア溶液にグリセリンモノステアリン酸エステルをシリカ-ジルコニア100重量部に対して15重量部となるように添加し、更にイソプロピルアルコールで固形分が1重量%となるように希釈したものをコーティング溶液とした。次いで、

得られたコーティング溶液を孔径1 μ mのメンブランフィルターでろ過し、実施例1と同様にしてフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.1 μ mとなるように親水膜を形成した。

【0042】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は0.8%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は0.6%であった。また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。また、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は2.5%とその増加はわずかであった。

【0043】〔実施例3〕シリカゾル（平均分子量：約3000、固形分濃度：約30重量%）約20g及びシリカゾル（平均分子量：約100000、固形分濃度：約6重量%）約28.6gをビーカーに投入し、低平均分子量の固形分/高平均分子量の固形分を約3.5のm o l比とし、イソプロピルアルコール約50g及び1-ブタノール約100gで希釈し、約15時間攪拌してシリカ溶液を得た。

【0044】得られたシリカ溶液にグリセリン脂肪酸エステル（花王株式会社製の商品名：エキセルO-95F）をシリカ100重量部に対して0.1重量部となるように添加した。更に、全固形分濃度が2.4重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈したものをコーティング液とした。得られたコーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.3 μ mとなるように親水膜を形成した。

【0045】得られた親水膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微細な凹凸形状が形成されており、凹凸のピッチは約200nmであった。実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は2.5%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は2%であった。また、実施例1と同様のトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。また、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は4.5%とその増加はわずかであった。

【0046】〔実施例4〕実施例1と同様の方法で得られたシリカ溶液にチタニアゾル（日産化学工業株式会社製の商品番号：TA-15）をシリカ/チタニアが重量比で95/5となるように混合した。このゾル液にグリセリン脂肪酸エステル（花王株式会社製の商品名：エキセルO-95F）をシリカ/チタニア100重量部に対して2重量部となるように添加し、更に全固形分量が1重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈した。

【0047】上記コーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基

板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.12 μ mとなるように親水膜を形成した。その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は1.7%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は1%であった。

【0048】また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。更に、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は3%とその増加はわずかであった。

【0049】〔実施例5〕実施例1と同様の方法で得られたシリカ溶液にアルミナゾル（日産化学工業株式会社製の商品番号：AS-100）をシリカ/アルミナが重量比で88/12となるように混合した。このゾル液にグリセリン脂肪酸エステル（花王株式会社製の商品名：エキセルO-95F）をシリカ/アルミナ100重量部に対して30重量部となるように添加し、更に全固形分量が0.1重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈した。

【0050】上記コーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.01 μ mとなるように親水膜を形成した。

【0051】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は0.6%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は0.5%であった。また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。更に、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は1.3%とその増加はわずかであった。

【0052】〔実施例6〕実施例1と同様の方法で得られたシリカ溶液にチタニアゾル（日産化学工業株式会社製の商品番号：TA-15）をシリカ/チタニアが重量比で95/5となるように混合した。このゾル液にグリセリン脂肪酸エステル（花王株式会社製の商品名：エキセルO-95F）をシリカ/チタニア100重量部に対して2重量部となるように添加し、更に全固形分量が3.8重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈した。

【0053】上記コーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。ガラス基板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.5 μ mとなるように親水膜を形成した。

【0054】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は1.2%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は0.7%であった。また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきはほとんど認められなかった。またトラバース試験を実施した後の水滴付着量は1.7%とその増加はわずかであった。

【0055】〔実施例7〕実施例1と同様の方法で得ら

れたシリカ溶液に、ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩をシリカ100重量部に対して2重量部となるように添加し、更に全固形分量が1重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈した。

【0056】上記コーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.12μmとなるように親水膜を形成した。

【0057】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は1.6%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は1.5%であった。また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。更に、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は2.4%とその増加はわずかであった。

【0058】〔実施例8〕実施例1と同様の方法で得られたシリカ溶液に、グリセリン脂肪酸エステル（花王株式会社製の商品名：エキセルO-95F）をシリカ100重量部に対して5重量部となるように添加し、更に全固形分量が1.2重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈した。

【0059】上記コーティング液を実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。成膜した後、水銀灯を用いて254nm及び184nmの紫外線を照射した。その後、このガラス基板上を200℃で30分間焼成し、膜厚が約0.12μmになるように親水膜を形成した。

【0060】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は1%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は0.6%であった。また、実施例1と同様にトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは全く認められなかった。更に、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は1.3%とその増加はわずかであった。

【0061】〔比較例1〕実施例1と同様にして調製したシリカのゾル液にグリセリンモノステアリン酸エステルをシリカ100重量部に対して3重量部となるように添加し、更にイソプロピルアルコールを固形分が0.05重量%となるように希釈したものをコーティング溶液とした。その後、この溶液を孔径1μmのメンブランフィルタでろ過し、実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を230℃で30分間焼成し、親水膜を形成した。膜厚を触針式の膜厚計により測定したところ、膜厚は0.01μm以下であり厚みを検出することができなかった。

【0062】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は2%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は1.4%であった。また、実施例1と同様にトラ

バース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。しかし、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は8%と大きく増加していた。

【0063】〔比較例2〕実施例1と同様に調製したシリカのゾル液にグリセリンモノステアリン酸エステルをシリカ100重量部に対して3重量部となるように添加し、更にイソプロピルアルコールで固形分が8重量%となるように希釈したものをコーティング溶液とした。その後、この溶液を孔径1μmのメンブランフィルタでろ過し、実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を230℃で30分間焼成し、親水膜を形成した。膜厚を触針式の膜厚計により測定したところ、膜厚は0.65μmであり、膜には全体にクラックが発生し透明性の良い膜とはとても言えないものであった。

【0064】〔比較例3〕実施例1と同様に調製したシリカのゾル液にグリセリンモノステアリン酸エステルをシリカ100重量部に対して40重量部となるように添加し、更にイソプロピルアルコールで固形分が1重量%となるように希釈したものをコーティング溶液とした。その後、この溶液を孔径1μmのメンブランフィルタでろ過し、実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。ガラス基板を200℃で30分間焼成して親水膜を形成した。膜厚を触針式の膜厚計により測定したところ、膜厚は0.15μmであった。

【0065】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は0.4%であり、ヒータ通電後1分後の水滴付着量も0.4%であった。しかし、実施例1と同様のトラバース試験を実施したところ、表面にはかなり目立つ傷が入っており、硬度的には不十分なものであった。

【0066】〔比較例4〕実施例1と同様に調製したシリカのゾル液にグリセリンモノステアリン酸エステルをシリカ100重量部に対して0.05重量部となるように添加し、更にイソプロピルアルコールで固形分が1重量%となるように希釈したものをコーティング溶液とした。その後、この溶液を孔径1μmのメンブランフィルタでろ過し、実施例1と同様にフローコート法でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を230℃で30分間焼成して親水膜を形成した。膜厚を触針式の膜厚計により測定したところ、膜厚は0.12μmであった。

【0067】その後、実施例1と同一の条件でクロム蒸着を行い、付着水の評価試験を行った。その結果、初期水滴付着量は5%とやや多く、ヒータ通電後1分後の水滴付着量は1.2%であった。また、実施例1と同様のトラバース試験を実施したが、表面の傷つきは認められなかった。しかし、トラバース試験を実施した後の水滴付着量は13%と大きく増加していた。

【0068】上記実施例1～8及び比較例1～4の組成

を表1に示す。

* * 【表1】

	シリカ	チクニア	ポリフ	アルミナ	親水性 有機化合物	溶液の 固形分濃度	膜厚
実施例 1	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：3wt%	1.2 wt%	0.1 μm
実施例 2	85 重量部	—	15重量部	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：15wt%	1 wt%	0.1 μm
実施例 3	分子重3000 分子重41 分子重10万 分子重59 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：0.1wt%	2.4 wt%	0.3 μm
実施例 4	95 重量部	5 重量部	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：2wt%	1 wt%	0.12 μm
実施例 5	88 重量部	—	—	12重量部	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：30wt%	0.1 wt%	0.01 μm
実施例 6	95 重量部	5 重量部	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：2wt%	3.8 wt%	0.5 μm
実施例 7	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：2wt%	1 wt%	0.12 μm
実施例 8	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：5wt%	1.2 wt%	0.12 μm
比較例 1	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：3wt%	0.05wt%	<0.01 μm
比較例 2	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：3wt%	8 wt%	0.65 μm
比較例 3	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：40wt%	1 wt%	0.15 μm
比較例 4	100 重量部	—	—	—	トリリン脂防酸エステル 金属酸化物：0.05wt%	1 wt%	0.12 μm

【0069】〔参考例1〕大きさ100mm×100mm及び厚さ1.9mmのガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥して被膜用基板とした。このガラスの一面に真空槽中でクロム蒸着処理を行った後、他方の面上に液状高吸水性ポリマー用原液（住友化学工業株式会社製の商品名：スミカゲルL-5H）を1000rpmで20秒スピニングした。これを100℃で1時間加熱して、原液をポストキュアさせることにより水に不溶な高吸水性ポリマーの層を形成した。

【0070】このようにして得られた親水性ガラスの初期水滴付着量は0.8%であり、ヒータ通電後1分後の

水滴付着量は0.3%であった。しかし、この親水性ガラスは表面を実施例1と同様のトラバース試験を実施したところ、クモの糸状の傷が容易に発生し、耐擦傷性の極めて乏しいものであった。

【0071】〔参考例2〕大きさ100mm×100mm及び厚さ1.9mmのガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥して被膜用基板とした。このガラスの一面に真空槽中でクロム蒸着処理を行った後、他方の面上に市販の撥水剤（米国ユニコ社製の商品名：レインX）を塗布した後、実施例1と同様の評価試験を実施した。初期水滴付着量は75.1%であり、ヒータ通電1分後の水滴付着量は72.2%で、ほとん

どヒータの効果が認められなかった。

【0072】〔実施例9〕大きさ100mm×100mm及び厚さ1.9mmのクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次清浄し、乾燥して被膜用基板とした。上記基板にクロムめっきにより反射性のコーティングを施しガラスとした。めっき面と反対側の面を研磨剤で磨き、水洗した後アセトンで清浄した。3-アミノプロピルトリエトキシシラン50gとメタノール78gとの混合溶液に0.15mol/Lの塩酸水溶液20gを添加し、ウォーターバスで80℃で2時間反応させた。冷却した後、pH調整のために蒸留水78gを添加攪拌することにより、固形分濃度6重量%のシリカゾル溶液を得た。

【0073】得られた上記のシリカゲル溶液にスルホン酸ナトリウム化合物としてN-アシルメチルタウリン（NIKKOL-LMT、日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液をガラス基板のめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0074】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約90秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は120秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0075】〔実施例10〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム（NIKKOL-OTP-100日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が1.5重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約70nmの透明な親水膜を形成した。

【0076】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約30秒で水膜は薄く均一になり、ガラ

スに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は50秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0077】〔実施例11〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてラウリルスルホ酢酸ナトリウム（NIKKOL-LSA日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が4重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約500nmの透明な親水膜を形成した。

【0078】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約60秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は90秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0079】〔実施例12〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてドデセニルモノスルホン酸ナトリウムをシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が0.7重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約10nmの透明な親水膜を形成した。

【0080】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約90秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は120秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.

2 kgf/cm²) の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0081】〔実施例13〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてヒドロキシデシルスルホン酸ナトリウムをシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0082】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約60秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は80秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2 kgf/cm²) の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0083】〔実施例14〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して5重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0084】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約80秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は120秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2 kgf/cm²) の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0085】〔実施例15〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物として

スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して50重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0086】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約15秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は30秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2 kgf/cm²) の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0087】〔実施例16〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルを75重量部に対してコロイダルシリカが25重量部となるようにコロイダルシリカの分散溶液(スノーテックス-O 日産化学工業株式会社製の商品名)を加え、更にこの溶液に界面活性剤としてラテメルS-180A(花王株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して5重量部となるように加え、15分間攪拌した。上記シリカと界面活性剤との混合液に、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して15重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約150nmの透明な親水膜を形成した。

【0088】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約20秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は20秒と親水性の劣化はほとんどなかった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2 kgf/cm²) の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような

傷は生じなかった。

【0089】〔実施例17〕シリカゾル（平均分子量：約3000、固形分濃度：約30重量%）約20g及びシリカゾル（平均分子量：約100000、固形分濃度：約6重量%）約28.6gをビーカーに投入し、低平均分子量の固形分/高平均分子量の固形分を約3.5のmol比として、イソプロピルアルコール約50g及び1-ブタノール約100gで希釈し、約15時間攪拌してシリカ溶液を得た。

【0090】得られたシリカ溶液にスルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム（NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカ100重量部に対して20重量部となるように添加した。更に、全固形分濃度が2.4重量%となるようにイソプロピルアルコールで希釈したものをコーティング液とした。得られたコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面に、フローコート法により塗布した。200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約300nmの透明な親水膜を形成した。得られた親水膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微細な凹凸形状が形成されており、凹凸のピッチは約200nmであった。

【0091】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約20秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は25秒と親水性の劣化はほとんどなかった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に目立つような傷は生じなかった。

【0092】〔実施例18〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルにチタニアゾルとしてTA-10（日産化学工業株式会社製の商品番号）をシリカとチタニアとの配合比が重量比で90：10となるように混合し、更にスルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム（NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカとチタニアとの混合物100重量部に対して20重量部の比率で分散させたものを、固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈してコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0093】このようにして得られた親水性ガラスの表

面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約15秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は30秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に傷は生じなかった。

【0094】〔実施例19〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルにジルコニアゾルとしてAZS-A（日本触媒化学株式会社製の商品番号）をシリカとジルコニアとの配合比が重量比で95：5となるように混合し、更にスルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム（NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカとジルコニアとの混合物100重量部に対して20重量部の比率で分散させたものを、固型分濃度が1.5重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈してコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0095】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約20秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は40秒と親水性の劣化はごくわずかであった。また、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa（0.2kgf/cm²）の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったが、表面に傷は生じなかった。

【0096】〔実施例20〕実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム（NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名）をシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させたものを、固型分濃度がそれぞれ0.3、0.5、4、5、7重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈してコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、親水膜を形成した。

【0097】このようにして得られた親水膜の特性は、表2に示すように、希釈濃度0.5、4、5重量%のも

10

20

30

40

50

のは透明な親水膜で耐久性の有るものが得られたが、希釈濃度0.3重量%では親水性能が不足し、希釈濃度7重量%では焼成時にクラックが発生して透明な親水膜が得られなかった。

【0098】

【表2】

希釈後の 固形分濃度 (重量%)	膜質	水噴霧後の水膜均 一化に要する時間 (秒)
0.3	透明	300
0.5	透明	200
4	透明	20
5	透明	15
7	クラック 発生	-

【0099】【比較例5】実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面に、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)の5%濃度のIPA溶液を布に含ませ手塗で塗布した。その後150℃で10分間乾燥しIPAを蒸発させた。得られた表面はスルホン酸ナトリウム化合物が結晶化して白く濁り、透明な膜は得られなかった。

【0100】また、得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約15秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。しかし、このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったところ、親水性が劣化して付着した水は均一な水膜とはならず、ガラスに映る像は鮮映に見えるようにはならなかった。

【0101】【比較例6】実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面に、液状高吸水性ポリマー用原液(スミカゲルL-5H、住友化学工業株式会社製の商品名)を1000rpmで20秒スピンコーティングした。これを100℃で1時間加熱して、原液をポストキュアさせることにより水に不溶な高吸水性ポリマーの透明膜を形成した。

【0102】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約60秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は90秒と親水性の劣化はほとんどなかった。

【0103】しかし、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2kgf/cm²)の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試

験を行ったところ、表面には非常に目立つ傷が多数発生し、部分的には剥離が生じており、十分な耐擦傷性を持つ親水膜であるとはいえないものであった。

【0104】【比較例7】実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して3重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈してコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの透明な親水膜を形成した。

【0105】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後水膜は薄く均一になるまでの時間は約240秒と、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなるまでの時間が長く、十分な親水性は得られなかった。

【0106】【比較例8】実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して70重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約100nmの親水膜を形成した。膜は若干にこりのあるものであった。

【0107】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後約20秒で水膜は薄く均一になり、ガラスに映る像は非常に鮮映なものとなった。このガラスを水に1時間浸漬した後同様の評価を行ったが、ガラスに映る像が鮮映に見えるようになるまでの時間は30秒と親水性の劣化はごくわずかであった。しかし、トラバース試験機を用いて、フランネルに19.6kPa(0.2kgf/cm²)の荷重をかけて1回/秒の速度、ストローク100mmで60回試験を行ったところ、表面には多数の傷が発生し、十分な膜硬度があるとはいえないものであった。

【0108】【比較例9】実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、スルホン酸ナトリウム化合物としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(NIKKOL OTP-100 日光ケミカルズ株式会社製の商品名)をシリカ100重量部に対して20重量部

の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、350℃で30分間焼成を行い、膜厚が約70nmの膜を形成した。このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後5分経過しても均一な水膜状にはならず、分解温度以上の焼成によりスルホン酸ナトリウムは分解して親水性が得られなかったものと思われる。

【0109】【比較例10】実施例9と同様にして調製したシリカゾルに、ヒドロキシエチルメタクリレートとシリカ100重量部に対して20重量部の比率で分散させ、更に固型分濃度が2重量%となるようにイソプロピル

ルアルコールと水の8対1の混合溶媒で希釈したものをコーティング液とした。このコーティング液を実施例9と同様にして準備したガラスのめっき面と反対側の表面にフローコート法により塗布し、乾燥させた後、200℃で30分間焼成を行い、膜厚が約0.1μmの透明な親水膜を形成した。

【0110】このようにして得られた親水性ガラスの表面に水を噴霧し、ガラスに映る像の鮮映性を観察した。水を噴霧した後水膜が薄く均一になるまでの時間は約180秒と、ガラスに映る像が鮮映なものとなるまでの時間がやや長く、親水性はあるものの不十分なものであった。実施例9～20及び比較例5～10の組成の特徴と得られた親水膜の性能を表3に示す。

【0111】

【表3】

	スルホン酸ナトリウム系の化合物の種類(シリカ100重量部に対する添加量)	焼成温度(℃)	膜厚(μm)	水噴霧後の水膜均一化する時間(秒)	水噴霧後の水膜均一化する時間(秒)	(1)膜硬度	備考
実施例9	ドデシルメチルタウリン(20)	200	0.1	90	120	○	膜は透明
実施例10	ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(20)	200	0.07	30	50	○	↑
実施例11	ラウリルスルホコハク酸ナトリウム(20)	200	0.5	60	90	○	↑
実施例12	ドデセニルモノスルホン酸ナトリウム(20)	200	0.01	90	120	○	↑
実施例13	ヒドロキシドデシルスルホ酸ナトリウム(20)	200	0.1	60	80	○	↑
実施例14	ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(5)	200	0.1	80	120	○	↑
実施例15	↑(50)	200	0.1	15	30	○	↑
実施例16	↑(15)	200	0.15	20	20	○	↑ (界面活性剤添加)
実施例17	↑(20)	200	0.3	20	25	○	↑ (凹凸形成)
実施例18	↑(20/シリカ-チタニア混合物100重量部)	200	0.1	15	30	○	↑ (シリカ-チタニア多成分系)
実施例19	↑(20/シリカ-ジルコニア混合物100重量部)	200	0.1	20	40	○	↑ (シリカ-ジルコニア多成分系)
比較例5	↑(5%IPA溶液、シリカなし)	150	-	15	均一化しない	-	乾燥後膜は白化した
比較例6	-	100	-	60	90	×	高吸水性ポリマー使用
比較例7	ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(3)	200	0.1	240	-	-	
比較例8	↑(70)	200	0.1	20	30	×	膜にややにごりあり
比較例9	↑(20)	350	0.07	均一化しない	-	-	
比較例10	-	200	0.1	180	-	-	ヒドロキシエチルメタクリレートとシリカ100に対して20重量部添加した系

○：膜は乾燥後に目立つ傷は見られない

×：膜は乾燥後に目立つ傷が観察される

【0112】

【発明の効果】本発明の親水性ガラスによれば、硬い金

属酸化物の膜中にエステル類、サルフェート類又はスルホン酸ナトリウム化合物などの親水性の有機化合物を分

散した構成としたことによって透明な親水膜が得られ、
優れた水滴付着防止効果を発揮しその効果が長期間に渡

って持続すると同時に、高い耐擦傷性も具備することが
可能となった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)